- Power Sources*, 109, 136 (2002).
- 40) J. Wolfenstine, S. Campos, D. Foster, J. Read, and W. K. Behl, *J. Power Sources*, 109, 230 (2002).
 - 41) S. J. Lee, H. Y. Lee, S. H. Jeong, H. K. Baik, and S. M. Lee, *J. Power Sources*, 111, 345 (2002).
 - 42) H. Y. Lee, S. W. Jang, S. M. Lee, S. J. Lee, and H. K. Baik, *J. Power Sources*, 112, 8 (2002).
 - 43) R. Benedek and M. M. Thackeray, *J. Power Sources*, 4816, 1 (2002).
 - 44) 武田保雄, バッテリー技術シンポジウム, 講演要旨集, E2-1, (2002).
 - 45) 吉永英雄, 團 政志, 川端章夫, 境 哲男, 日本金属学会誌, 66, 861 (2002).
 - 46) 吉永英雄, 川端章夫, 夏 永姚, 境 哲男, 粉体および粉末冶金, 49, 37 (2002).
 - 47) 和田 仁, 境 哲男, マテリアルインテグレーション, 15, 20 (2002).
 - 48) 芳尾真幸, 梅野達夫, 原陽一郎, 福田憲二, 電池技術, 14, 3 (2002).
 - 49) 園田 司, 電池技術, 14, 14 (2002).
 - 50) M. M. Thackeray, J. T. Vaughey, C. S. Johnson, A. J. Kropf, R. Benedek, L. M. L. Fransson, and K. Edstrom, *J. Power Sources*, 113, 124 (2003).
 - 51) S. -W. Song, K. A. Striebel, R. P. Reade, G. A. Roberts, and E. J. Cairns, *J. Electrochem. Soc.*, 150, A 121 (2003).
 - 52) L. Y. Beaulieu, K. C. Hewitt, R. L. Turner, A. Bonakdarpour, A. A. Abdo, L. Christensen, K. W. Eberman, L. J. Krause, and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, 150, A 149 (2003).
 - 53) J. T. Vaughey, L. Fransson, H. A. Swinger, K. Edstrom, and M. M. Thackeray, *J. Power Sources*, 5266, 1 (2003).
 - 54) 田村宜之, 電池技術委員会資料 15-2, (2003).
 - 55) H. Sakaguchi, H. Honda, Y. Akasaka, and T. Esaka, *J. Power Sources*, 5263, 1 (2003).
 - 56) J. Yang, Y. Takeda, C. Capiglia, X. D. Liu, N. Imanishi, and O. Yamamoto, *J. Power Sources*, 5264, 1 (2003).
 - 57) H. Mukaibo, A. Yoshizawa, T. Momma, and T. Osaka, *J. Power Sources*, 5265, 1 (2003).
 - 58) M. J. Lindsay, G. X. Wang, and H. K. Liu, *J. Power Sources*, 5269, 1 (2003).
 - 59) Y. L. Kim, S. J. Lee, H. K. Baik, and S. M. Lee, *J. Power Sources*, 5273, 1 (2003).
 - 60) S. W. Song, K. A. Striebel, X. Song, and E. J. Cairns, *J. Power Sources*, 5274, 1 (2003).
 - 61) L. Wang, S. Kitamura, T. Sonoda, D-H. Kim, K. Obata, S. Tanase, and T. Sakai, 第 43 回電池討論会講演要旨集, p.26 (2002).
 - 62) J. Yin, M. Wada, S. Yoshida, K. Ishihara, S. Tsnase, and T. Sakai, 第 43 回電池討論会講演要旨集, p.28 (2002).
 - 63) 浅尾昌也, 小鈴 武, 小林直哉, 小倉孝夫, 川上総一郎, 第 43 回電池討論会講演要旨集, p.306 (2002).
 - 64) 和田 仁, 新 陸, 尹 景田, 吉田征治, 石原公司, 境 哲男, 第 43 回電池討論会講演要旨集, p.310 (2002).
 - 65) 稲垣浩貴, 高見則雄, 第 43 回電池討論会講演要旨集, p.314 (2002).
 - 66) 吉永 浩, 山本浩一, 狭間垂友, 梶田 治, 境 哲男, 第 43 回電池討論会講演要旨集, p.320 (2002).
 - 67) 福永俊晴, 伊藤恵司, 園部昌史, 和田 仁, 尹 景田, 境 哲男, 吉永英雄, 日本金属学会 2003 年春期 (第 132 回) 大会講演要旨集, p.353 (2003).
 - 68) 水素吸蔵合金—基礎から最先端技術まで, 田村英雄監修, 第 II 編第 3 章, NTS (1998) p.411.

●著者プロフィール

氏名：境 哲男 Tetsuo SAKAI
 所属：産業技術総合研究所生活環境系特別研究体電池システム連携研究体 (〒563-8577 池田市緑丘 1-8-31)
 役職：研究体長, 神戸大学併任教授
 趣味：スポーツクラブ

5 新規な固体系： 材料とシステムの構築

安部 武志

1 はじめに

小型携帯機器用電源としてリチウム二次電池は世界中で使用されており, さらなる性能向上を目指して未だに研究開発が盛んである。リチウム二次電池はその高いエネルギー密度からハイブリッド自動車用電源として注目を集めているが高出力化, 安全性の向上など課題は多い。リチウム二次電池の安全性を向上させるため難燃性電解液の開発など多くの研究がなされているが, 飛躍的に安全性を向上させるためにはリチウム二次電池の全固体化が最も有効であろう。無機固体電解質, ポリマー電解質のイオン伝導性の向上, 電極, 電解質の薄膜化技術の進歩にもかかわらず, 全固体リチウム二次電池の実用化までにはまだ多くの課題がある。本稿では特に無機固体電解質を用いたバルク型の全固体電池, 薄膜電池の国内外の研究について紹介し, その問題点, 今後の展望について述べる。

て述べる。

2 無機固体電解質

無機固体電解質を用いた全固体電池の研究は古く, 1950 年代に AgI を電解質に用いた全固体電池¹⁾についての報告がなされている。全固体型電池の利点は Mrgudich²⁾が 40 年前に 1) 液漏れがない, 2) 低温での相変化がないため, 低温での性能向上を図ることができ, 3) ミニチュア化が可能であると記載している。封止技術が進歩している現在でも, 1) の液漏れがなくなれば, 電池作製のコストダウンにつながる。さらに, 2), 3) については, 安全性の向上と共に全固体リチウム二次電池の研究開発のドライビングフォースとなっている。Mrgudich²⁾は電解質の低いイオン伝導性のため, マイクロアンペア/cm²の電流値しか取り出すことがで

Table 1 Ionic conductivities of typical inorganic electrolytes

Electrolyte	Conductivity (Scm^{-1}) at R. T.	Year
$\text{LiI}^{(3)}$	10^{-7}	1967
$\text{LiI-Al}_2\text{O}_3^{(4)}$	10^{-5}	1973
$\text{Li}_{3.6}\text{Ge}_{0.6}\text{V}_{0.4}\text{O}_4^{(5)}$	4×10^{-5}	1980
$\text{Li}_{3-x}\text{HxN}^{(6)}$	6×10^{-3}	1983
	(in-plane)	
$0.44\text{Li}_{1-0.30}\text{Li}_2\text{S} \cdot 0.26\text{B}_2\text{S}_3^{(7)}$	1.7×10^{-3}	1983
$0.02\text{Li}_3\text{PO}_4 \cdot 0.97(\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2)^{(8)}$	7.6×10^{-4}	1993
$\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3^{(9)}$	1×10^{-3}	1993
	(bulk)	
$\text{Li}_2.9\text{PO}_{3.3}\text{N}_{0.46}(\text{LiPON})^{(10)}$	3.3×10^{-6}	1993
$[\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_2\text{SixP}_{3-x}\text{O}_{12}]\text{-AlPO}^{(11)}$	$>10^{-3}$	1997
$(100-x)(0.6\text{Li}_2\text{S} \cdot 0.4\text{SiS}_2) \cdot x\text{Li}_4\text{SiO}_4^{(12)}$	$>10^{-4}$	2000
$\text{Li}_2\text{S-GeS}_2\text{-P}_2\text{S}_5^{(13)}$	2.2×10^{-3}	2001

きないことを最大の欠点としてあげていた。

リチウムイオン伝導体の研究も古く、1967年にはYao and KummerによってLiIのイオン伝導性が報告されている。室温で 10^{-7} S/cm の低いイオン伝導性を示すため、薄膜化により数ミクロンの厚さとしても単位面積あたりの内部抵抗は非常に高くなる。従って、全固体リチウム電池の作製には電解質のイオン伝導性向上による内部抵抗の低減が必要であった。そのためLiIのイオン伝導度の報告以降、リチウムイオン伝導体についての数多くの研究がなされ、イオン伝導性も飛躍的に向上していった。Table 1に代表的なリチウムイオン伝導体について示した。イオン伝導度は1980年代に入ってから窒化リチウム、リチウムイオン伝導性サルファイドガラスに代表されるように 10^{-3} S/cm を超える伝導性を示し、酸化物系ではInagumaらにより 10^{-3} S/cm を示す結晶性電解質が報告されている⁹⁾。従って、これらの電解質を用いることにより内部抵抗の大幅な低減が可能となった。

高いイオン伝導性を有する電解質が見いだされたが、リチウム二次電池の電解質として使用可能なものは限定される。窒化リチウムなどは分解電圧が低く、また還元されやすい元素を含有する電解質ではリチウム金属もしくはリチウム金属と同程度の卑な電位を有する活物質を使用することが難しい。従って、還元にも酸化にも強い、電位窓の広い電解質となると限定される。Table 1中のサルファイド系電解質^{7, 8, 12, 13)}およびオキシナイトライド系電解質¹⁰⁾は分解電圧が5 V以上であることが報告されている。熱力学的に5 V以上の電位窓を示すかどうかの議論はあるが、リニアスイープボルタンメトリーより測定した結果からはこれらの電解質の電位窓は広く、Li金属にも安定である。

Table 2 Typical all-solid-type batteries using inorganic electrolytes.

Electrolyte	Systems
$\text{LiI-Li}_2\text{S-B}_2\text{S}_3$	$\text{Li/LiI-Li}_2\text{S-B}_2\text{S}_3/\text{intercalation compound}^{(16)}$
$\text{B}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$	$\text{Li/B}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O/TiS}_2^{(17)}$
$\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$	$\text{In/Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2/\text{LiCoO}_2^{(18)}$
$\text{Li}_3\text{N-KI}$	$\text{C/3Li}_3\text{N-KI/LiTiS}_2^{(19)}$
$0.6\text{Li}_2\text{S} \cdot 0.4\text{SiS}_2$	$\text{In/0.6Li}_2\text{S} \cdot 0.4\text{SiS}_2/\text{LiCo}_{0.3}\text{Ni}_{0.7}\text{O}_2^{(20)}$
$\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-Li}_3\text{BO}_3$	$\text{In/95(0.6Li}_2\text{S} \cdot 0.4\text{SiS}_2)\text{-5Li}_3\text{BO}_3/\text{LiCoO}_2^{(21)}$
$\text{Li}_2\text{S-GeS}_2\text{-P}_2\text{S}_5$	$\text{C/LiI-Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5/\text{Li}_2\text{S-GeS}_2\text{-P}_2\text{S}_5/\text{LiCoO}_2^{(22)}$

3 全固体電池用電池活物質

電池の電極内ではイオン伝導、電子伝導のパスが必要となる。電解質を使用した電池では多孔質合剤電極中に電解液を含浸させることによりイオン伝導のパスが確保でき、さらに電池活物質と電解質の接合も（濡れ性の問題はあがあるが）比較的容易となる。一方、全固体電池では活物質と電解質の接合は固体/固体間の点接触となるため、活物質がリチウムイオンの挿入脱離に伴い膨張収縮を大きく示す場合、充放電反応に伴い固/固界面の接合を保持することが難しく、良好な接合界面を構築することが非常に困難となる。従って、活物質にはできるだけ膨張収縮の少ない材料を選択する必要がある。バルク型の全固体電池だけではなく、薄膜電池の構築についても同様に膨張収縮の少ない活物質の選択が重要となる。

負極活物質として民生用のリチウムイオン電池では黒鉛系炭素材料が使用されているが、リチウムイオンの黒鉛への挿入脱離に伴い、黒鉛層間が10%膨張収縮するため全固体電池には不適であろう。一方、グラッシーカーボンなどに代表される難黒鉛化性炭素（ハードカーボン）ではリチウムイオンの挿入脱離に伴う体積変化がほとんど無く、良好な接合界面を構築しやすくなる。また、電位は炭素材料負極よりも貴になるが、 $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}]_4$ は充放電反応に伴う格子サイズの変化が認められないことが報告¹⁴⁾されている。格子変化の少ない負極活物質の候補はまだあるかもしれないが、難黒鉛化性炭素および $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}]_4$ の二つの活物質は前者がアモルファスであり、後者がスピネル型であるためリチウムイオンの挿入脱離のサイトは層状化合物のような異方性を持たない。体積変化が少ないことと共に、活物質/電解質の固/固界面の構築に有利となる。

次に正極活物質であるが、上述の無機固体電解質では分解電圧が高いため電解質の酸化分解を考慮する必要がなく、リチウム金属基準に対して5 V近傍の電位を示す活物質まで使用可能となる。良好な接合界面の構築という観点から考えると、民生用のリチウムイオン電池で主に使用されている LiCoO_2 のような層状材料は不利となる。層状材料の場合、リチウムイオンの挿入脱離はほとんど端面でのみ進行し、無機固体電解質と層状材料の端面だけでの点接触による良好な接合界面の構築は難しい（配向性が制御可能であれば、逆に固/固界面の構築が容易となる。その例は後述する）。従って、 LiMn_2O_4 や $\text{Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}]_4^{(15)}$ などのスピネル型酸化物の使用が有効であろう。特に後者の $\text{Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}]_4$ では4.7 Vの高い電位を示すことが報告されており¹⁵⁾、全固体電池に最適であろう。

Fig. 1 Schematic of all-solid-state thin film battery.

Table 3 All-solid-type thin film batteries using inorganic electrolytes.

Electrolyte	Systems
LiPON	Li/LiPON/TiS ₂ ²⁴⁾
LiPON	Cu/LiPON/LiCoO ₂ ²⁷⁾
LiBO ₂	Li ₄ Fe _{0.5} Ti _{4.5} O _{11.75} /LiBO ₂ /LiCoO ₂ ³⁰⁾
Li _{1.9} Si _{0.28} P _{1.0} O _{1.1} N _{1.0}	Si-V/LiSiPON/LiCoO ₂ ³¹⁾
Li ₂ O-V ₂ O ₅ -SiO ₂	Li/Li ₂ O-V ₂ O ₅ -SiO ₂ /MoO _{3-x} ³²⁾
Li _{1.3} Al _{0.3} Ti _{1.7} (PO ₄) ₃	Li[Li _{1/3} Ti _{5/3} O] ₄ /Li _{1.3} Al _{0.3} Ti _{1.7} (PO ₄) ₃ /LiMn ₂ O ₄ ³³⁾

4 バルク型の全固体電池

全固体電池の研究の中心は薄膜電池であり、無機固体電解質を使用するバルク型の全固体電池の研究は少ない。Table 2に代表的なバルク型の全固体電池について示した¹⁶⁻²¹⁾。サルファイド系電解質を用いているものが大半を占めるが、これは上述したように広い電位窓を有するためである。負極に注目するとインジウムを使用している例が多い。インジウムはリチウムと合金をつくり、その電位は比較的卑な電位であるため負極として利用可能となる。また、インジウムを使用することによって、負極を合剤電極とする必要がない。全固体型電池の合剤電極内では電池活物質と無機固体電解質が点接触により界面を構築するため、電池セルには圧力をかけて測定している例が大半である。セルに工夫は必要であるが、ここで示した全固体型電池は良好な充放電性能を示すものが多い。高いイオン伝導性を示すサルファイド系電解質を用いることによりバルク型の全固体電池の性能は確実に向上しているといえる。最近では、サルファイド系電解質とスチレンブタジエンゴム (SBR) のコンポジット化により、イオン伝導性が若干低減するもののシート状の無機固体電解質が得られることが報告されている²³⁾。しかし、実用化にはテクニカルな問題が残る、従来の電池の作製法とは異なる手法が必要であろう。

5 全固体薄膜電池

全固体薄膜電池の利点には、1) バルク型の全固体電池とは異なり合剤電極を作製する必要がない、2) 電解質の薄膜化により内部抵抗の低減ができるため低いイオン伝導性の電解質も使用可能の2点があげられる。その一方、薄膜電池では活物質の量が少ないため、低容量であり、さらに、プロセスの問題があり電池作製のコストも問題である。しかし、マイクロエレクトロニクス用途として全固体薄膜電池を位置づけると低容量、コストの問題は緩和される。

バルク型の全固体電池とは異なり薄膜電池の研究は海外で盛んであり、国内の研究は少ない。特に LiPON¹⁰⁾を電解質に用いた薄膜電池の報告が多い²⁴⁻²⁹⁾。上述したように LiPON の電位窓が広く、負極、正極界面で副反応が少ないためと考えられる。薄膜電池の構築には r. f. スパッタリング、真空蒸着、レーザーアブレーション法などの物理蒸着を用い、Fig. 1 に示すような電池を作製する。Table 3 に代表的な薄膜電池のセル構成を示した。LiPON を用いた薄膜電池では負極に Li 金属を使用しているものが多いが、最近、Bates らのグループにより放電状態で薄膜電池を構築し、ハイレートで数千サイクルの充放電特性を示すことが報告されている²⁷⁾。

Table 3 で示した電解質のイオン伝導性は $10^{-5} \sim 10^{-6}$ Scm⁻¹ であり非常に低い。LiPON のイオン伝導度は室温で

10^{-6} Scm⁻¹ 程度¹⁰⁾であるため、r. f. スパッタリングにより LiPON を約 1 μ m まで薄膜化している報告が多い。従って、単位面積あたりの電解質の抵抗は約 100 Ω となる。単純に電解質の内部抵抗のみを考えれば、ここで示した電池からは 1 mA/cm² 程度の電流値が取り出せる (正極の厚みにも依存するが) はずであるが、参考文献²⁶⁾の例を除くと 10~100 μ A/cm² と小さい。これは大きな電荷移動抵抗が要因であろう。

Dokko ら³⁴⁾は単一粒子である LiMn₂O₄ の交流インピーダンス測定により、幾何学的な表面積あたりの電荷移動抵抗を求め、電位にもよるが電荷移動抵抗は約 20 Ω cm² 以上の値を示すことを報告している。Yamada ら³⁵⁾はレーザーアブレーション法により平滑な LiMn₂O₄ 薄膜電極を作製し、電荷移動抵抗は約 80 Ω cm² 以上と報告している。LiMn₂O₄ 単位面積あたりの両者の電荷移動抵抗値はオーダーで一致し、単一粒子の凹凸、レーザーアブレーション法で作製した薄膜電極のラフネスを考慮すれば、両者の値^{34, 35)}はほぼ一致しているとみなせる。これらの測定では電解液を使用しているため、電極/電解質界面の接合性は問題とならず良い。電解液を用いた場合でも電荷移動抵抗は 20~80 Ω cm² と高い値を示す。全固体薄膜電池の場合、界面の接合性が液系よりも劣ることは明らかであり、そのため有効なリチウムイオンの挿入脱離に利用できる反応サイト数が低減し、高い電荷移動抵抗を示すことが容易に推測される。

薄膜電池に用いられる正極は LiCoO₂、TiS₂、V₂O₅ などの層状材料が多い。これらの層状材料では基板に対して反応サイトである端面が平行である場合、リチウムイオンの挿入脱離可能なサイトの数が低減し、電荷移動抵抗の増大をもたらす。Ogumi ら³⁶⁾は LiCoO₂ の c 軸配向薄膜電極とランダム配向薄膜電極について電荷移動抵抗を調べた結果、配向性のない薄膜電極の電荷移動抵抗は配向性の電極と比較して約 1/40 に低減することを見だしている。従って、薄膜電池で上述のような層状材料を使用するには配向制御が重要となる。Neudecker ら²⁷⁾は r. f. スパッタリング法により ab 軸配向の LiCoO₂ を作製し、さらに LiPON を蒸着し、熱処理することにより非常に良好な接合界面を構築したことを報告している。ab 軸配向性薄膜電極を用いることにより、4 C 以上の高出力特性 (論文²⁷⁾では、4 C 充電-20 C 放電、5 C 充電-60 C 放電でのサイクル特性が示されている) が可能となる。薄膜化により電極中のリチウムイオンの拡散パスは短い。すなわち、内部抵抗の要因となる電解質の抵抗および電荷移動抵抗が低減できれば、このような高出力特性を示すことが可能となる。

6 今後の展望

バルク型の全固体電池では加工性の問題があるため、従来

の電池作製に用いられている電極を巻く、折りたたむなどは困難となる。しかし、電荷移動抵抗を低減させるためには反応サイトを増大させる必要がある。電池活物質の微粒子化はその一つの手段であるが、電極面積を増大させることも必要であり、そのためには電極の積層などが有効であろう。また、無機固体電解質を用いた LiS 電池という発想は安易かもしれないが、ベータアルミナを利用したバルク型の NaS 電池のように高温作動であれば電極を溶融し、合剤電極中の接合界面を良好にすることが可能となる。

薄膜電池では Bates らの LiPON を電解質に用いた研究が主流となっている。LiPON よりもイオン伝導性の良い無機固体電解質は多く知られており、プロセッシングの問題はあるものの、それらを用いた薄膜電池の研究に今後期待したい。長寿命の薄膜電池には上述したが、体積変化の少ない活物質の使用が必要であり、

・ハードカーボン/サルファイド系電解質/Li[Ni_{1/2}Mn_{3/2}]O₄のような薄膜電池が理想であろう。一方、薄膜電池では Neudecker らの報告にあるように高出入力が可能であり、容量の向上を図ることができればハイブリッド自動車用電源として十分に使用できる。容量の向上はテクニカルな問題となる。

薄膜電池では物理蒸着を主に用いるため、プロセッシングに課題が多くなる。一方、Li を電解質に用いたリチウム電池ではリチウム金属とヨウ素-ポリビニルピリジンとを反応させることによって LiI が生成し、電解質として機能する。この電池に倣い、電解質が正極と負極を接触させるだけで生成するような系であれば良好な界面は必然的に構築でき、そのような系の探索は興味深い。

7 おわりに

新規な固体系という観点で本稿を記載した。小型携帯機器の発展とともに、リチウムイオン電池の研究開発が飛躍的に進んだように、バルク型全固体電池、薄膜電池ともニーズによっては今後の発展が期待できるように思われる。その研究開発の鍵となるのは上述したが良好な界面の構築であり、今後の研究に期待したい。

文 献

- 1) K. Lehovc and J. Broder, *J. Electrochem. Soc.*, **101**, 208 (1954).
- 2) J. N. Mrgudich, *J. Electrochem. Soc.*, **107**, 475 (1960).
- 3) Y. F. Yao and J. T. Kummer, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **29**, 2453 (1967).
- 4) C. C. Liang, *J. Electrochem. Soc.*, **120**, 1289 (1973).
- 5) J. Kuwano and A. West, *Mater. Res. Bull.*, **15**, 1661 (1980).
- 6) T. Lapp, S. Skaarup, and A. Hooper, *Solid State Ionics*, **11**, 97 (1983).
- 7) H. Wada, M. Menetrier, A. Levasseur, and P. Hagenmuller, *Mat. Res. Bull.*, **18**, 189 (1983).
- 8) K. Takada, N. Aotani, and S. Kondo, *J. Power Sources*, **43-44**, 135 (1993).
- 9) Y. Inaguma, C. Liqun, M. Itoh, and T. Nakamura, *Solid State Comm.*, **86**, 689 (1993).
- 10) J. B. Bates, N. J. Dudney, G. R. Gruzalski, R. A. Zuhr, A. Choudhury, and C. F. Luck, *J. Power Sources*, **43-44**, 103 (1993).
- 11) J. Fu, *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**, 1901 (1997).

- 12) M. Tatsumisago, H. Morimoto, H. Yamashita, and T. Minami, *Solid State Ionics*, **136-137**, 483 (2000).
- 13) R. Kanno and M. Maruyama, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, A 742 (2001).
- 14) T. Ohzuku, A. Ueda, and N. Yamamoto, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 1431 (1995).
- 15) T. Ohzuku, K. Ariyoshi, S. Yamamoto, and Y. Makimura, *Chem. Lett.*, **2001**, 1270.
- 16) M. Menetrier, C. Delmas, and A. Levasseur, *Mater. Sci. Eng.*, **B15**, 101 (1992).
- 17) C. Julien, S. Saikh, and M. Balkanski, *Mater. Sci. Eng.*, **B14**, 121 (1992).
- 18) K. Iwamoto, N. Aotani, K. Takada, and S. Kondo, *Solid State Ionics*, **79**, 288 (1995).
- 19) S. Hatake, J. Kuwano, M. Miyamori, Y. Saito, and S. Koyama, *J. Power Sources*, **68**, 416 (1997).
- 20) M. Machida, H. Maeda, H. Peng, and T. Shigematsu, *J. Electrochem. Soc.*, **149**, A 688 (1995).
- 21) A. Hayashi, R. Komiya, M. Tatsumisago, and T. Minami, *Solid State Ionics*, **152-153**, 285 (2002).
- 22) K. Takada, T. Inada, A. Kajiyama, H. Sasaki, S. Kondo, M. Watanabe, M. Murayama, and R. Kanno, *Solid State Ionics*, **158**, 269 (2003).
- 23) T. Inada, K. Takada, A. Kajiyama, M. Kouguchi, H. Sasaki, S. Kondo, M. Watanabe, M. Murayama, and R. Kanno, *Solid State Ionics*, **158**, 275 (2003).
- 24) S. D. Jones, J. R. Akridge, and F. K. Shokoohi, *Solid State Ionics*, **69**, 357 (1994).
- 25) Y. S. Park, S. H. Lee, B. I. Lee, and S. K. Joo, *Electrochem. Solid State Lett.*, **2**, 59 (1999).
- 26) J. B. Bates, N. J. Dudney, B. Neudecker, A. Ueda, and C. D. Evans, *Solid State Ionics*, **135**, 33 (2000).
- 27) B. J. Neudecker, N. J. Dudney, and J. B. Bates, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 517 (2000).
- 28) N. Baba, N. Kumagai, N. Fujita, K. Ohta, K. Nishidate, S. Komaba, H. Groult, D. Devilliers, and B. Kaplan, *J. Power Sources*, **97-98**, 798 (2001).
- 29) F. Huang, Z. W. Fu, and Q. Z. Qin, *Electrochem. Commun.*, **5**, 262 (2003).
- 30) P. Birke, W. F. Chu, and W. Weppner, *Solid State Ionics*, **93**, 1 (1997).
- 31) S. J. Lee, H. K. Baik, and S. M. Lee, *Electrochem. Comm.*, **5**, 32 (2003).
- 32) H. Ohtsuka and Y. Sakurai, *Solid State Ionics*, **144**, 59 (2001).
- 33) P. Birke, F. Salam, S. Doring, and W. Weppner, *Solid State Ionics*, **118**, 149 (1999).
- 34) K. Dokko, M. Mohamedi, M. Umeda, and I. Uchida, *J. Electrochem. Soc.*, **150**, A 425 (2003).
- 35) I. Yamada, T. Abe, Y. Iriyama, and Z. Ogumi, *Electrochem. Commun.*, accepted for publication.
- 36) Z. Ogumi, T. Abe, and Y. Iriyama, *Solid State Ionics: Trends in the new millenium*, **3** (2002).

●著者プロフィール

氏名：安部 武志 Takeshi ABE

所属：京都大学大学院工学研究科物質エネルギー化学専攻（〒606-8501 京都市左京区吉田本町）（7月より桂キャンパスへ移転）

役職：助教授

趣味：阪神タイガースの応援、音楽